Über
einige geschwefelte Abkömmlinge des Propylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 20. Juni 1894

von

M. Lehmann

aus Berlin.

Opponenten:

cand. phil. Paul Oesterreich.
- - Jacques Albahary. M.
- - Hans Musal.

Berlin 1894.
Druck von A. Ostrowski, Berlin C.
Gertraudtenstr. 23.

Seinen theuren Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom **Verfasser.**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0102

Allgemeines.

Die Amidomerkaptane sind erst seit ungefähr 25 Jahren bekannt. Merz und Weith[1]) waren die ersten, welche einen dieser Klasse angehörigen Körper darstellten, indem sie auf Anilin direkt Schwefel einwirken liessen, wobei das Thioanilin,

$$S\begin{<}\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}$$

entstand. Denselben Körper stellte Krafft[2]) durch Nitrierung und darauf folgende Reduktion des Phenylsulfids dar.

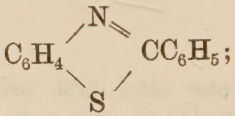
Darauf wurde von Glutz und Schrank[3]) der erste eigentliche Repräsentant der neuen Körperklasse, das Amidophenylmerkaptan, erhalten, und zwar gelangten sie zum Ziele durch Reduktion des Chlorides der Nitrobenzolsulfosäure. Da sie die letztere aber durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol gewonnen hatten und es durch spätere Untersuchungen von Limpricht[4]) nachgewiesen wurde, dass auf diese Weise die drei isomeren Säuren neben einander entstehen, so bleibt es zweifelhaft, ob die Genannten ein einheitliches Produkt in Händen gehabt haben.

Ein dem Merkaptan entsprechendes Disulfid ist von E. B. Schmidt[5]) durch die Einwirkung von Chlorschwefel auf das Acetanilid gewonnen und unter dem Namen Pseudodithioanilin beschrieben worden.

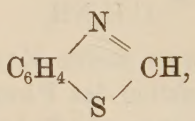
Die ersten eingehenden Untersuchungen über geschwefelte Amine, Darstellungsweisen und Verhalten derselben rühren von A. W. von Hofmann[6]) her. Dieser Forscher wählte

[1]) Ber. III, 978.
[2]) Ber. VII, 384.
[3]) Journ. f. p. Chem. N. F. II. 221.
[4]) Ber. VIII, 431.
[5]) Ber. XI, 1168.
[6]) Ber. XII, 2363.

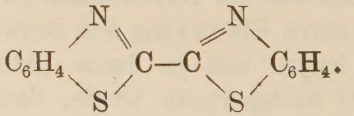
als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Amidophenylmerkaptan respektive dessen Derivaten eine Reihe verschiedener Körper, nämlich entweder Phenylbenzamid oder Phenylsenföl oder Acetanilid; das erste erhitzte er mit Schwefel und erhielt dadurch das Benzenylamidophenylmerkaptan,



liess er auf das zweite Phosphorpentachlorid einwirken, so entstand das Chlorphenylsenföl, welches nun durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Methenylamidophenylmerkaptan,



verwandelt wurde. Aus dem Acetanilid endlich gewann er durch Kochen mit Schwefel das Oxalylamidophenylmerkaptan[1]),



Aus diesen drei schwefelhaltigen Produkten konnte durch Schmelzen mit Kaliumhydrat das Amidophenylmerkaptan, und zwar das der Orthoreihe angehörende abgespalten werden.

Analog dem Phenylmerkaptan stellte von Hofmann nun auch ein Amidonaphtylmerkaptan[2]) dar, indem er entweder aus Schwefel und Naphtylbenzamid das Benzenylamidonaphtylmerkaptan oder aus Schwefel und Naphtylacetamid das Oxalylamidonaphtylmerkaptan bereitete und diese Produkte mit Kaliumhydrat verschmolz.

Während es also keine besonderen Schwierigkeiten verursachte, Amidomerkaptane der aromatischen Reihe darzustellen, wollte es lange Zeit nicht glücken, zu aliphatischen Amidomer-

---

[1]) Ber. XIII, 1226.
[2]) Ber. XX, 1798.

kaptanen zu gelangen. Der in der aromatischen Reihe eingeschlagene Weg war in der Fettreihe ungangbar, weil hier Nitroprodukte der Sulfonchloride unbekannt sind, und andrerseits die von A. W. von Hofmann benutzten Verfahren in der Fettreihe nicht zum Ziele zu führen scheinen.

Endlich fand Gabriel[1]) einen Weg, bei seinen Untersuchungen der halogenisierten Amine der Fettreihe. Die Leichtigkeit, mit der das Bromalkylphtalimid, das ist ein Phtalylderivat eines bromierten Alkylens, bei der Behandlung mit Alkali sein Halogen gegen Hydroxyl austauscht, liess erwarten, dass es gelingen werde, auch andere Atomkomplexe an die Stelle des Broms zu setzen. Er liess deshalb Kaliumsulfhydrat auf das Bromaethylphtalimid einwirken und erhielt in der That das Aethylmerkaptophtalimid, aus dem er durch Abspaltung der Phtalsäure mittelst Salzsäure mit Leichtigkeit das Amidoaethylmerkaptan erhielt. Auf dem gleichen Wege ist bald darauf auch das Merkaptan der Propylreihe dargestellt worden. Diese beiden Merkaptane sind in der neuesten Zeit auch auf eine andere Weise gewonnen worden. Gabriel[2]) stellte das erste durch Kochen des Methylthiazolins mit Salzsäure dar, Pinkus[3]) das zweite aus dem μ-Phenylpenthiazolin, welches er durch Kochen von Thiobenzamid mit Trimethylenchlorobromid erhalten hatte.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. S. Gabriel habe ich es unternommen, das Verhalten des Amidomerkaptans der Propylreihe näher zu untersuchen. Die gewonnenen Resultate sind in den folgenden Zeilen beschrieben.

---

[1]) Ber. XXII, 1138.
[2]) Ber. XXIV, 1118.
[3]) Ber. XXIV,

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung, das Brompropylphtalimid[1]), stellte ich folgendermassen dar.

In einem Rundkolben wurden 35 g. Phtalimidkalium mit 105 g. Trimethylenbromid auf circa 170° erhitzt. Das Ende der Reaktion, welche sich in 10—15 Minuten vollzieht, erkennt man an dem heftigen Aufkochen und dem Verschwinden der Blättchen des Kalisalzes. Zur völligen Umsetzung erhielt ich noch ungefähr $^3/_4$ Stunden auf 170°. Durch das homogene, zähflüssige Reaktionsprodukt, leitet man, wenn es auf 100° erkaltet ist, Wasserdampf so lange, als noch im Destillat Tröpfchen von unverändertem Trimethylenbromid erscheinen. Eine Lösung des im Kolben verbliebenen, beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrenden Rückstandes in Alkohol gestand zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft 35 g. betrug; die Krystalle schmolzen bei 71° und wurden ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet.

Vom Brompropylphtalimid gelangte ich zum Propylmerkaptophtalimid[2]), indem ich aequivalente Mengen desselben und von Kaliumsulfhydrat in der Druckflasche ungefähr eine Stunde bei 100° auf einander einwirken liess. Darauf wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich das abgeschiedene Bromkalium wieder löste, das entstandene Propylmerkaptophtalimid aber sich als Oel ausschied, welches, wenn man es mehrere Stunden lang der Kälte aussetzte, zu einem Krystallkuchen erstarrte. Ich nahm die Umsetzung anfangs in der Druckflasche vor, weil ich im Hinblick auf die Beobachtungen in der Aethylreihe[3]) befürchtete, es würde bei Anwendung

[1]) S. Gabriel u. I. Weiner, Ber. XXI., 2671.

[2]) Ber. XXIII, 87.

[3]) S. Gabriel, Ber. XXIV. 1111.

eines Rückflusskühlers ein grosser Teil des Schwefelwasserstoffs entweichen, und sich hauptsächlich das Sulfid

$$\begin{matrix} C_8H_4O_2N\,(CH_2)_3 \\ C_8H_4O_2N\,(CH_2)_3 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S$$

bilden. Diese Vorsicht erwies sich jedoch überflüssig; ich erhielt vielmehr später, als ich zur Darstellung des Sulfids im offenen Gefässe mit Benutzung eines Rückflusskühlers arbeitete, hauptsächlich gleichfalls das Merkaptan, welches sich dann durch die Darstellung seines Bleisalzes und Fällen des Bleis mit verdünnter Schwefelsäure leicht reinigen liess. Es kristallisierte aus Ligroin in langen, farblosen Nadeln vom verlangten Schmelzpunkt 46—48°. Die Ausbeute aus 25 g. Brompropylphtalimid betrug 14 g. Merkaptan und 4,5 g. Sulfid, also fast 90 % der Theorie.

I. Oxydation des Propylmerkaptophtalimids durch Jod.

Um das Disulfid zu erhalten, versetzte ich eine alkoholische Lösung des Merkaptans in der Hitze unter Umrühren, mit pulverisiertem Jod, bis die Braunfärbung nicht mehr verschwand, fügte zur Entfernung des überschüssigen Jods Natriumhyposulfit hinzu und goss dann die Flüssigkeit in Wasser. Das ausgeschiedene Oel wurde nach kurzem Stehen in der Kälte fest und liess sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in langen Nadeln vom Smp. 90—91° gewinnen.

Die Analyse stimmte auf Diphtalimidopropyldisulfid,

$$\begin{matrix} C_8H_4O_2N\,(CH_2)_3\,S \\ | \\ C_8H_4O_2N\,(CH_2)_3\,S \end{matrix}$$

Ich erhielt aus 0,1924 g. angewandter Substanz 0,08078 g. Wasser und 0,4223 g Kohlensäure, aus 0,2080 g. angewandter Substanz 12 ccm. feuchten Stickstoffs bei 24° und 768 mm. Druck, aus 0,2018 g. angewandter Substanz 0,2172 g. Bariumsulfat.

Ber. für $C_{22}H_{20}N_2S_2O_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C_{22} = 264	60 %	59,85 %		
H_{20} = 20	4,54 %	4,66 %		
N_2 = 28	6,36 %		6,57 %	
S_2 = 64	14,55 %			14,78 %
O_4 = 64	14,55 %			
440	100,00 %.			

a. Spaltung des Diphtalimidopropyldisulfids.

Aus dem Disulfid wurde durch dreistündiges Erhitzen mit concentrierter Salzsäure im Rohr auf circa 180° neben Phtalsäure ein Körper erhalten, welcher sich als identisch mit dem von S. Gabriel und W. E Lauer [1]) aus der Dipropyldisulfid-γ-diphtalaminsäure dargestellten salzsauren Dipropylamidodisulfid oder Dithiopropylamin,

$$(NH_2C_3H_6S)_2\ 2\,HCl,$$

erwies; das Salz hatte den Schmelzpunkt 218—219°; die Ausbeute repräsentierte etwa 50 % der Theorie, nämlich 2 g. aus 7 g.

Der Körper wurde mit zwei Molekülen verdünnten Natriumhydrats und zwei Molekülen Benzoylchlorids versetzt, tüchtig umgeschüttelt und noch einmal mit 2,5 Molekülen Natriumhydrats in gleicher Weise behandelt. Die entstandene zuerst zähe, dann aber erhärtende Masse krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Smp. 122° und erwies sich durch die Analyse als Dibenzamidopropyldisulfid,

$$\begin{matrix} C_6H_5CONH\,C_3H_6S \\ | \\ C_6H_5CONH\,C_3H_6S \end{matrix}$$

Es ergaben

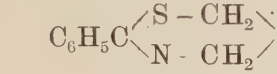
0,2010 g. Substanz
0,1134 g. Wasser und
0,4536 g. Kohlensäure,
0,1783 g. Substanz
0,1021 g. Wasser und
0,4043 g. Kohlensäure,
0,1834 g. Substanz
0,2218 g. Bariumsulfat.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2S_2$		Gefunden I.	II.	III.
C_{20} = 240	61,85 %	61,55 %	61,84 %	
H_{24} = 24	6,19 %	6,27 %	6,36 %	
N_2 = 28	7,22 %			
S_2 = 64	16,49 %			16,61 %
O_2 = 32	8,25 %			
388	100,00 %.			

[1]) Ber. XXIII, 90.

b. Verhalten des Dibenzamidopropyldisulfids gegen Phosphorpentachlorid.

Im Anschluss an die Arbeiten von W. Coblentz und S. Gabriel[1]), welche durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dibenzamidoaethyldisulfid zum μ-Phenylthiazolin gelangt waren, machte ich nun einen analogen Versuch in der Propylreihe, in der Hoffnung, das von G. Pinkus[2]) durch Erhitzen von Trimethylenchlorobromid mit Thiobenzamid dargestellte μ-Phenylpenthiazolin,



zu erhalten.

Eine Mischung von 3 g. Dibenzamidopropyldisulfid und 3,25 g. Phosphorpentachlorid (also im Molekularverhältnis 1 : 2) verflüssigte sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Aufschäumen; nach einviertelstündigem Erhitzen auf 100° liess ich erkalten. Die fest gewordene Masse wurde nun in trockenem Chloroform gelöst, von dem noch unangegriffenen Phosphorpentachlorid getrennt, und zur Lösung wurde nun trockenes Benzol bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt. Die nach mehrstündigem Stehen im Exsikkator abfiltrierten Krystalle löste ich in Wasser, und auf Zusatz von Natronlauge schied sich ein gelbliches Oel ab, welches ich in Aether löste und abhob. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Körper mit Wasserdampf übergetrieben und wies sich nun sowohl durch seinen Smp. 44°, als auch durch den seines Platinats (185°) als das erwartete μ-Phenylpenthiazolin.

2. Oxydation des Propylmerkaptophtalimids durch Salpetersäure.

5 g. Propylmerkaptophtalimid wurden mehrere Stunden lang mit konzentrierter Salpetersäure digeriert, die überschüssige Säure verdampft und das entstandene Produkt mit Wasser, in dem es ausserordentlich leicht löslich ist, aufgenommen. Darauf wurde filtriert, das Wasser abgedampft und der Rückstand aus Essigester umkrystallisiert, aus dem er sich in farblosen Blätt-

[1]) Ber. XXIV, 1123.
[2]) Ber. XXVI, 1077.

chen vom Smp. 101—108° absetzte. Die geringe Schärfe des Schmelzpunktes erklärt sich aus dem Krystallwassergehalt des Körpers. Die weissen Krystalle lösen sich in Wasser und Essigester mit gelber Farbe. Die Ausbeute betrug 4 g, d. h. 65,9 % der Theorie. Die Analysen stimmten auf

Phtalylhomotaurin,

$C_8\ H_4\ O_2\ N\ C_3\ H_6\ S\ O_3\ H$,

wenn man ebenso, wie beim Phtalyltaurin [1]), einen Krystallwassergehalt von 1,5 Molekülen annimmt.

Ich erhielt aus

0,2360 g. Substanz
0,1036 g. Wasser und
0,3832 g. Kohlensäure, aus
0,2518 g. Substanz
11 ccm. feuchten Stickstoffs bei
25° und 751,5 mm. Druck, aus
0,2356 g. Substanz
0,1860 g. Bariumsulfat.

Ber. für		Gefunden		
$C_{11}H_{11}O_5NS + 1^1/_2H_2O$		I.	II.	III.
C_{11}=132	44,59 %	44,29 %		
H_{14}= 14	4,73 %	4,88 %		
N = 14	4,73 %		4,84 %	
S = 32	10,81 %			10,80 %
O_{65}=104	35,14 %			
296	100,00 %			

Setzt man zur wässrigen Lösung des Phtalylhomotaurins Ammoniak, verdampft den Ueberschuss und fügt nun Silbernitrat hinzu, so erhält man einen gelblich weissen, schleimigen Niederschlag, das Silbersalz, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen und nicht durch Erwärmen, sondern über Schwefelsäure getrocknet werden muss, weil es sich sehr leicht zersetzt.

Die Analyse stimmte ungefähr auf die Formel

$C_8\ H_4\ O_2\ N\ C_3\ H_6\ SO_3\ Ag + 1{,}5\ H_2\ O$,

sie ergab aus

0,2310 g. Substanz
0,0612 g. Silber.

Ber. für	Gefunden
$C_{11}\ H_{10}\ O_5\ NS\ Ag + 1{,}5\ H_2O$	
Ag = 26,80 %	26,49 %

[1]) Ber. XXIV, 1116.

3. Diphtalimidopropylsulfid.

Da sich, wie oben erwähnt, [1]) das Sulfid bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Brompropylphtalimid am Rückflusskühler, also ohne Anwendung von Druck, nur in geringer Menge bildet, so unternahm ich es, diese Verbindung aus dem Natriumsalz des Merkaptoderivats durch Umsetzen mit Brompropylphtalimid darzustellen Ich versetzte ein Gemisch von 5 g. Propylmerkaptophtalimid, gelöst in circa 10 ccm. absoluten Alkohols, und 0,625 g. Natrium in 12,5 ccm. Alkohol mit einer Lösung von 6 g. Brompropylphtalimid in 25 ccm. Alkohol und kochte eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle ab; ihre Menge betrug, nachdem sie erst mit heissem Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen worden waren, 7 g., also circa 76 % der theoretischen Ausbeute. Die Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zur Entfernung der letzten Spuren von Brompropylphtalimid noch einmal mit Aether ausgewaschen. Die Krystalle bildeten feine Nadeln vom Smp. 118 ° und erwiesen sich bei der Analyse als

Diphtalimidopropylsulfid,

$$\begin{matrix} C_8\ H_4\ O_2\ NC_3\ H_6 \\ C_8\ H_4\ O_2\ NC_3\ H_6 \end{matrix} \diagdown\!\diagup S.$$

Ich erhielt aus

0,1714 g. Substanz
0,0782 „ Wasser und
0,4054 „ Kohlensäure, aus
0,1738 „ Substanz
10,75 ccm feuchten Stickstoffs bei
25° und 763,5 mm. Druck, aus
0,2197 g. Substanz
0,1291 „ Bariumsulfat.

Ber. für $C_{22}\ H_{20}\ N_2\ SO_4$		Gefunden I.	II.	III.
C_{22} = 264	64,71 %	64,51 %		
H_{20} = 20	4,90 %	5,07 %		
N_2 = 28	6,86 %		6,97 %	
S = 32	7,84 %			8 07 %
O_4 = 64	15,69 %			
408	100,00 %.			

[1]) Siehe Seite 9.

a. Darstellung der freien Base aus dem Sulfid.

Zur Abspaltung der Phtalsäure löste ich 5 g. der Phtalylverbindung unter Erwärmen in ungefähr 20 ccm zehnprocentiger Kalilauge auf, versetzte die Lösung mit Salzsäure, so lange eine milchige Trübung entstand, und schüttelte tüchtig durch, wobei sich die entstandene Propylsulfidphtalaminsäure zu grösseren Massen zusammenballte. Sie wurde dann mit Wasser abgewaschen und mit verdünnter Salzsäure ungefähr zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, bis sie fast vollständig in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, auf dem Wasserbade eingedampft, dann mit wenig kaltem Wasser aufgenommen, nochmals filtriert und eingedampft. Aus dieser konzentrierten Lösung des Chlorhydrats schied sich dann auf Zusatz von festem Kali das freie

Thiopropylamin,

$$S\begin{<}\begin{matrix}CH_2\ CH_2\ CH_2\ NH_2\\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ NH_2,\end{matrix}$$

als farbloses Oel ab; die Ausbeute war allerdings nur gering; ich erhielt nämlich aus je 5 g. Sulfid etwas über 0,5 g. der Base, also circa 27 % der theoretischen Ausbeute. Die Base siedet bei 247—248° unter 753 mm. Druck und besitzt ebenso, wie ihr Homologes in der Aethylreihe, einen nur in der Wärme deutlich wahrnehmbaren basischen Geruch.

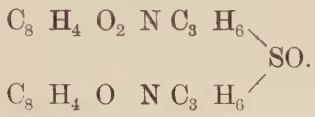
Bei der Analyse ergaben

0,1774 g. Substanz
0,1748 „ Wasser und
0,3158 „ Kohlensäure,
0,1699 „ Substanz
28,6 ccm. feuchten Stickstoff bei
26° und 757,3 mm. Druck.

Ber. für $C_6\ H_{16}\ N_2\ S$		Gefunden I.	II
C_6 =72	48,65%	48,55%	
H_{16}=16	10,81%	10,95%	
N_2 =28	18,92%		19,17%
S =32	21,62%		
148	100,00%.		

b. Oxydation des Sulfids durch Bromwasser.

Versetzt man eine Lösung von 5 g. Sulfid in ungefähr 25 ccm. Eisessig auf dem Wasserbade mit Bromwasser, bis die Bromfärbung nicht mehr verschwindet, erhitzt dann, um das Ausgeschiedene wieder in Lösung zu bringen und fügt noch einmal Bromwasser hinzu, bis die rötliche Farbe auch in der Wärme bestehen bleibt, so scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle aus, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind und aus heissem Wasser in schönen Nadeln vom Smp. 158—59° anschiessen. Die Analysen stimmten auf das erwartete Diphtalimidopropylsulfoxyd,



Es ergaben

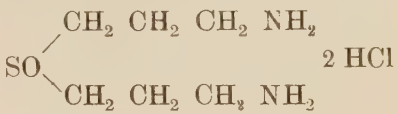
0,1908 g. Substanz
0,1028 „ Wasser und
0,4285 „ Kohlensäure
0,2038 „ Substanz
0,0876 „ Wasser und
0,4646 „ Kohlensäure,
0,2460 „ Substanz
14,6 ccm. feuchten Stickstoffs bei 21° und 764 mm. Druck

Ber. für:		Gefunden		
C_{22} H_{20} N_2 SO_5		I.	II.	III.
C_{22} = 264	62,26%	61,25%	62,17%	
H_{20} = 20	4.72%	5,99%	4.78%	
N_2 = 26	6,80%			6,82%
S = 32	7,55%			
O_5 = 80	18,87%			
424	100,00%			

Anfangs nahm ich die Oxydation mit Bromwasser über freier Flamme auf einer Asbestpappe vor; dabei bildete sich aber nicht das Sulfoxyd, sondern ein Gemisch von zwei Bromsubstitutionsprodukten, die jedoch wegen zu geringer Ausbeute nicht getrennt und näher untersucht werden konnten. Als ich dann später den Versuch, wie eingangs erwähnt, auf dem

Wasserbad anstellte, erhielt ich das gewünschte Sulfoxyd, und zwar mit einer Ausbeute von 57,5% der Theorie.

Um die Phtalsäure aus dem Sulfoxyd abzuspalten, kochte ich 5 g. desselben mit 70 ccm. zwanzigprocentiger Salzsäure ungefähr drei Stunden lang am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wurde filtriert und eingedampft, bis ein brauner Syrup zurückblieb. Aus der Lösung dieses Syrups in heissem Alkohol krystallisierten weisse Nadeln aus, deren Analyse ungefähr auf das salzsaure Diamidopropylsulfoxyd,



stimmte.

Ich erhielt aus

0,1724 g. Substanz
0,1226 g. Wasser und
0,1898 g. Kohlensäure.

	Ber. für $C_6 H_{18} N_2 SO Cl_2$		Gefunden
C_6	=72	30,38%	30,03%
H_{18}	=18	7,60%	7,90%
N_2	=28	11,81%	
S	=32	13,50%	
O	=16	6,75%	
Cl_2	=71	29,96%	
	237	100,00%	

Die freie Base konnte wegen der allzu geringen Ausbeute (ich erhielt 0,4 g. Chlorhydrat aus 5 g. Sulfoxyd) nicht dargestellt werden. Das Pikrat, welches aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Pikrinsäure ausfällt, kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nädelchen, welche von 203° ab sintern und bei 208° zu einer schwärzlichen Flüssigkeit schmelzen.

c. Oxydation des Sulfids durch Chromsäure.

5 g. Diphtalimidopropylsulfid wurden in einer Mischung von 50 ccm. Eisessig und 5 ccm. Wasser auf dem Wasserbad gelöst, mit ungefähr 4 gr. Chromsäure versetzt und noch eine Viertelstunde erhitzt. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystalle aus, welche mit Alkohol ausgewaschen wurden und

aus Nitrobenzol in weissen Blättchen von Smp. 173° aus krystallisierten; in den üblichen Lösungsmitteln sind sie schwer löslich. Die Ausbeute betrug 4,5 g., d. h. 83,5% der Theorie.

Nach den Analysen war es das erwartete Diphtalimidopropylsulfon,

$$SO_2\begin{cases}CH_2\ CH_2\ CH_2\ NC_8\ H_4\ O_2\\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ NC_8\ H\ O_2\end{cases}$$

Ich erhielt aus

0,1990 g. Substanz
0,0836 g. Wasser und
0,4409 g. Kohlensäure, aus
0,1912 g. Substanz
11,7 ccm. feuchten Stickstoffs bei 18° und 754,3 mm. Druck, aus
0,2004 g. Substanz
0,1076 g. Bariumsulfat.

Ber. für $C_{22}\ H_{20}\ N_2\ SO_6$		Gefunden I.	II.	III.
C_{22}=264	60,00%	60,42%		
H_{20}= 20	4,55%	4,67%		
N_2 = 28	6,36%		6,62%	
S = 32	7,27%			7,37%
O_6 = 96	21,82%			
440	100,00%			

5 g. Sulfon wurden mit 35 ccm. Alkohol und 5 ccm. dreiunddreissigprocentiger Kalilauge bis zur Lösung erwärmt, etwas heisses Wasser hinzugesetzt und mit etwas Salzsäure angesäuert. Darauf schieden sich nach dem Erkalten weisse Nadeln aus, die in Ammoniak und heissem Wasser leicht löslich waren, zwischen 181 und 186° schmolzen und sich bei der Analyse als die erwartete Propylsufondiphtalaminsäure,

$$SO_2\begin{cases}C_3\ H_6\ NH\ COC_6\ H_4\ COOH\\ C_3\ H_6\ NH\ COC_6\ H_4\ COOH\end{cases}$$

erwiesen.

Es ergaben sich aus

0,1852 g. Substanz
0,0882 g. Wasser und
0,3752 g. Kohlensäure.

Ber. für		Gefunden
C_{22} H_{24} N_2 SO_8		
C_{22}=264	55,46%	55,5%
H_{24}= 24	5,04%	5,29%
N_2= 28	5,88%	
S = 32	6,73%	
O_8= 128	26,89%	
476	100,00%	

Zur Darstellung des Silbersalzes wird die wässrige Lösung der Säure mit Ammoniak versetzt, das überschüssige Ammoniak verdunstet und mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz fällt als grauweisser Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und vorsichtig getrocknet wird. Bei der Analyse erhielt ich aus

0,2134 g. Substanz
0,0664 g. Silber.

Ber. für		Gefunden
C_{22} H_{22} N_2 SO_8 Ag_2		
Ag_2=216	31,30%	31,12%

Zur Abspaltung der Phtalsäure wurden 4 g. der Phtalaminsäure in wässriger Lösung in der Hitze mit Salzsäure versetzt, eingedampft, filtrirt und nochmals etwas eingedampft. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten weisse Krystalle ab, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in kleinen Nadeln anschossen, zwischen 203 und 206° schmolzen und sich als salzsaures Diamidopropylsulfon,

$$SO_2\begin{cases}CH_2\,CH_2\,CH_2\,NH_2\\ \cdot \qquad 2\,HCl\\ CH_2\,CH_2\,CH_2\,NH_2\end{cases}$$

erwiesen.

Ich erhielt aus

0,2115 g. Substanz

20,4 ccm. feuchten Stickstoffs bei 14° und 772 mm. Druck, aus

0,1734 g. Substanz
0,1142 g. Wasser und
0,1795 g. Kohlensäure.

Ber. für $C_6 H_{18} N_2 O_2 Cl_2 S$		Gefunden I.	II
C_6 =72	28,46%		28,23%
H_{18}=18	7,11%		7,32%
N_2 =28	11,07%	11,65%	
O_2 =32	12,65%		
Cl_2 =71	28,06%		
S =32	12,65%		
253	100,00%		

Da die Ausbeuten zu gering waren, um aus dem Chlorhydrat das freie Diamidopropylsulfon darzustellen, so begnügte ich mich damit, das Pikrat zu erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln, welche gegen 192° sintern und bei 197° schmelzen. Bei der Analyse erhielt ich aus

0,1579 g. Substanz
25,3 ccm. feuchten Stickstoffs bei
23° und 754,5 mm. Druck.

Ber. für $C_{18} H_{22} N_8 SO_{16}$		Gefunden
N_8 = 112	17,55 %	17,95 %

4. Diphtalimidoaethylpropylsulfid.

Auf demselben Wege, der zum Diphtalimidopropylsulfid geführt hatte [1]), versuchte ich nun ein Diphtalimidoaethylpropylsulfid darzustellen. Zu diesem Zweck versetzte ich 5 g. Propylmerkaptophtalimid in ungefähr 10 ccm. absoluten Alkohols mit 0,625 g. Natrium in 12,5 ccm. Alkohol, goss eine Lösung von 6 g. Bromaethylphtalimid in 25 ccm. Alkohol dazu und kochte eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Beim Erkalten schieden sich dann weisse Krystalle aus, die jedoch zum grossen Teil aus unverändertem Bromaethylphtalimid bestanden. Erst nach zehn- bis zwölfmaligem fraktionierten Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, in dem das Bromaethylphtalimid etwas leichter löslich ist, als das erwartete Produkt, erhielt ich einen bromfreien Körper, der in schönen Nadeln krystallisierte, in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester ziemlich leicht, in Ligroin schwer und in Wasser nicht löslich ist. Der Körper, der bei 123—124° schmolz, war das erwartete

[1]) Siehe Seite 13.

Diphtalimidoaethylpropylsulfid,

$$\begin{matrix} C_8\,H_4\,O_2\,N & CH_2\,CH_2 \\ & \qquad\qquad\quad > S \\ C_8\,H_4\,O_2\,N\,CH & CH_2\,CH_2 \end{matrix}$$

Bei der Analyse erhielt ich aus

0,2621 g Substanz
0,1106 g. Wasser und
0,6112 g. Kohlensäure, aus
0,2376 g. Substanz

12,4 ccm. feuchten Stickstoffs bei 20° und 762,4 mm. Druck.

	Ber. für		Gefunden	
$C_{21}\,H_{18}\,O_4\,N_2\,S$			I.	II.
C_{21} =	252	63 96 %	63,60 %	
H_{18} =	18	4,57 %	4,69 %	
O_4 =	64	16,24 %		
N_2 =	28	7,11 %		6,91 %
S =	32	8,12 %		
	394	100,00 %		

Anhang.

Einwirkung von Piperidin auf Brompropylphtalimid.

Nachdem es aufs leichteste gelungen war, primäre Basen mit den Phtalylderivaten bromierter Alkylamine umzusetzen, machte Gabriel[1]) auch einen Versuch mit einer sekundären Base, dem Piperidin. Im Anschluss daran liess auch ich das Piperidin auf das Brompropylphtalimid einwirken.

Ich erhitzte anfangs ein Gemisch von 6,75 g. Brompropylphtalimid und 2,5 g. Piperidin (also im Molekularverhältnis 0,85 : 1) auf dem Wasserbad etwa vier Stunden lang, kochte dann mit Wasser auf, filtrierte und dampfte das Filtrat bis zu einer syrupähnlichen Consistenz ein. Dieser Syrup wurde zur Abspaltung der Phtalsäure mit circa 20 ccm. gewöhnlicher Bromwasserstoffsäure zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann mit wenig Wasser verdünnt und von der Phtalsäure abfiltriert. Das Filtrat dampfte ich auf dem Wasserbade ein und krystallisierte die erhaltene braune Kruste aus absolutem Alkohol um; darauf schied sich auf Zusatz von festem Kali zu den in wenig Wasser gelösten Krystallen ein gelbliches Oel aus. Da bei diesem Verfahren die Ausbeute nur äusserst gering war, so stellte ich den Versuch mit besserem Resultat unter anderen Bedingungen an. 2,5 g. Brompropylphtalimid wurden in ungefähr 10 ccm. trockenen Benzols gelöst, mit 1,8 g. Piperidin (hier wäre also das Molekularverhältnis 1 : 2,27) versetzt und zwei Stunden lang am Steigrohr auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die ganze Masse in eine gallertartige Emulsion umwandelte. Dann blies ich das Benzol und den nicht mit in Reaktion getretenen Teil des Piperidins mit Wasserdampf ab und dampfte die zurückbleibende Flüssigkeit bis zur Trockne ein. Die erhaltene Krystallkruste wurde mit 12 ccm. gewöhn-

[1]) Ber. XXIV, 1120.

licher Bromwasserstoffsäure zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann der erkaltete Kolbeninhalt mit wenig Wasser verdünnt und filtriert. Nachdem das Filtrat etwas eingedampft war, schied sich bei seiner Behandlung im Scheidetrichter mit festem Kali ein hellgelbes Oel ab, welches abgehoben, mit Kali getrocknet und durch Fraktionieren von dem noch darin vorhandenen Piperidin getrennt wurde. Es resultierte eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit von deutlich basischem Geruch und dem Siedepunkt 204° bei 751 mm. Barometerstand. Die Analyse stimmte auf

n-Amidopropylpiperidin,

$C_5\ H_{10}\ N\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ NH_2$,

sie ergab aus

0,1734 g. Substanz
0,2003 g. Wasser und
0,4283 g. Kohlensäure, aus
0,2611 g. Substanz
46,5 ccm. feuchten Stickstoffs bei 26° und 757 mm. Druck.

	Ber. für $C_8H_{18}N_2$		Gefunden I.	II.
C_8	= 96	67,60 %	67,36 %	
H_{18}	= 18	12,68 %	12,84 %	
N_2	= 28	19,72 %		19,82 %
	142	100,00 %.		

Das Pikrat der Base krystallisiert in goldgelben Säulen, die sich bei 206° bräunen und bei 209° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit schmelzen.

Ich erhielt bei der Analyse aus

0,2208 g. Substanz
37,2 ccm. feuchten Stickstoffs bei 27° und 754,4 mm. Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{21}N_5O_7$		Gefunden
N_5	= 70	18,87 %	18,58 %.

Es sind also von Piperidinen, in denen das Imidwasserstoffatom ersetzt ist durch einen Alkylaminrest, bis jetzt bekannt:

1. $C_5H_{10}NC_2H_4NH_2$, Sdp. 183—184° [1]),
2. $C_5H_{10}NC_3H_6NH_2$, Sdp. 204° [2]),
3. $C_5H_{10}NC_4H_8NH_2$, Sdp. 225° [3]).

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im zweiten Teil des Wintersemesters 1891/92 und im Wintersemester 1892/93 im I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle meines hochverehrten Lehrers, des verschiedenen Geheimraths Prof. Dr. A. W. von Hofmann, für das mir stets bewiesene Wohlwollen und Interesse in aufrichtigster Dankbarkeit zu gedenken.

Gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Prof. Dr. S. Gabriel für die wertvollen Ratschläge, die er mir bei der Ausführung der Arbeit hat zuteil werden lassen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich dem jetzigen Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. E. Fischer aus vollstem Herzen, für die Freundlichkeit, mit der er mir stets begegnet ist.

---

[1]) S. Gabriel, Ber. XXIV, 1121.
[2]) Siehe Seite 22
[3]) P. Blank, Ber. XXV, 3043.

Thesen.

I.

Das Kjeldahl'sche Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs ist wohl geeignet, die Dumas'sche und die Will-Varrentrapp'sche Methode auch in den Universitätslaboratorien zu verdrängen.

II.

Die Condensationstheorie von Raschig erklärt die Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern am besten.

III.

Die Annahme Armstrong's, dass bei einigen Alkalisalzen der Phtaleïne die Färbung ihre Ursache in einer chinonartigen Bindungsweise finde, ist nicht begründet.

Vita.

Natus sum, Maximilianus Lehmann, Berolinensis, die IV. mensis Julii anni huius saeculi sexagesimi septimi patre Aemilio, matre Augusta e gente Hindenberg, quos superstites esse valde gaudeo. Fidei addictus sum evangelicae.

Gymnasium primo Fridericum Guilelmum, deinde Charlottenburgense, postremo Friderico-Werderanum adii, quod autumno anni MDCCCLXXXVIII maturitatis testimonio praeditus reliqui. Postea in universitatibus Berolinensi, Kiliensi iterumque Berolinensi per decem semestria versatus studiis me dedi chemicis, physicis, philosophicis, scholisque interfui virorum illustrissimorum Kiliae Curtius, Rügheimer, Berolini Biedermann, Dilthey, du Bois-Reymond, Freund, Gabriel, de Hofmann (†), Kundt (†), Tiemann, de Treitschke, Weinstein, Wickelhaus. In laboratoriis virorum clarissimorum Kiliae Curtius, Berolini Fischer, Gabriel, de Hofmann (†), Tiemann exercitationibus chemicis interfui. Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas.